

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04367574  
PUBLICATION DATE : 18-12-92

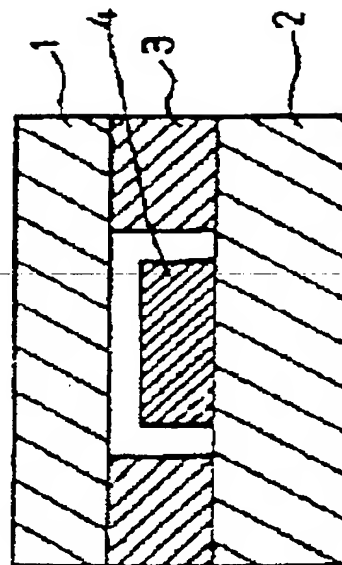
APPLICATION DATE : 15-06-91  
APPLICATION NUMBER : 03143714

APPLICANT : SUMITOMO CEMENT CO LTD;

INVENTOR : SUZUKI HIROSHI;

INT.CL. : C04B 37/00

TITLE : METHOD FOR CEMENTING CERAMIC MATERIAL



ABSTRACT : PURPOSE: To improve the bonding strength and reduce its variation by homogeneously controlling the thickness of a cementing agent layer of a ceramic material combination.

CONSTITUTION: An inorganic adhesive layer 3 capable of carrying out plastic deformation by hot-pressing and a thinner inorganic spacer layer 4 than the inorganic adhesive layer 3 without causing the plastic deformation under the aforementioned hot-pressing conditions are arranged between opposite cementing surfaces of ceramic materials 1 and 2 to form a cementing precursor, which is then subjected to the above-mentioned hot-pressing to reduce the thickness of the inorganic adhesive layer 3 to that of the inorganic spacer layer 4. Thereby, the ceramic materials are firmly cemented with the resultant plastically deformed inorganic cementing agent layer (3a).

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-367574

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) IntCl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 37/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-143714

(22) 出願日 平成3年(1991)6月15日

(71) 出願人 000183266

住友セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 小坂井 守

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新規事業本部内

(72) 発明者 馬淵 真

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新規事業本部内

(72) 発明者 鈴木 弘

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新規事業本部内

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

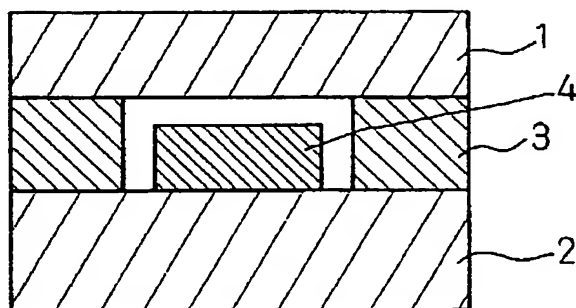
(54) 【発明の名称】 セラミックス材料の接合方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミックス材料接合体の接合剤層の厚さを均一にコントロールし、接着強度を向上させ、かつこれらのばらつきを少なくする。

【構成】 セラミックス材料1、2の対向する接合面間に加熱加圧により塑性変形可能な無機接着剤層3と、かつ、上記加熱加圧の条件下において塑性変形せず、かつ無機接着剤層3よりも薄い無機スペーサー層4とを配置して接合前駆体を形成し、この接合前駆体に前記加熱加圧を施して、無機接着剤層3の厚さを、無機スペーサー層4の厚さまで減少させ、セラミックス材料1、2を、塑性変形した無機接着剤層3aによって強固に接合する。

加熱圧着操作前の接合前駆体



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 接合すべきセラミックス材料を重ね合わせ、その対向する2個の接合面の間の空間の一部分に、加熱下の加圧によって塑性変形し、かつ接着性を発現する無機接合剤からなる無機接合剤層を配置し、更に前記接合面間空間の他の部分に、前記無機接合剤層に対する加熱加圧条件において、塑性変形することがない無機材料を主成分として含み、かつ、前記無機接合剤層の厚さよりも小さな厚さを有する無機スペーサー層を配置して、接合前駆体を形成し、前記無機接合剤が、塑性変形し、かつ接着性を発現する温度および圧力において、前記接合前駆体に、加熱圧着操作を施し、それによって、前記無機接合剤層の厚さを、前記無機スペーサー層の厚さまで、減少させ、かつ前記接合面を、前記加熱圧着された無機接合剤層を介して接合させることを特徴とするセラミックス材料の接合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックス材料の接合材料に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は窒化けい素などのような超硬質セラミックス材料を、無機接合剤により接合する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】窒化けい素などのようなセラミックス材料は高温においてすぐれた機械的強度および耐熱耐衝撃性を有するものであって、エンジン用ピストン、シリンダーライナー、排気バルブ、およびターボチャージャーなどを形成するための材料として、有用なものである。

【0003】しかし、窒化けい素などのセラミックス材料は、極めて高い硬度を有するため、切削加工などの成形加工が難しいという問題点を有している。このため、所望形状のセラミックス材料成形体を形成するには、セラミックス材料からなる複数個の成形要素片を接合して、所望の形状を有する成形体を形成することが好ましい。

【0004】窒化けい素などのセラミックス材料用接合剤としては、有機重合体などを主成分とするもの、金属材料を主成分とするもの、および非金属無機材料を主成分とするものなどが知られている。

【0005】一般に窒化けい素などのセラミックス材料製品は、きわめて高い温度下において使用される場合が多いから、このような用途に対しては、有機重合体系接着剤および金属系接合剤は不適當であって、高温においても高い接着強度を維持することのできる非金属無機系接着剤を用いることが一般に行われている。このような非金属無機系接着剤としては、例えば酸窒化物ガラス接合剤が知られている。

【0006】このような無機系接合剤によってセラミ

2

ックス材料の2接合面間に形成された接合層は、有機系接着剤、および金属系接合剤から形成される接合剤層に比較して、塑性変性が低く、従ってヤング率が高いという問題点があり、このため接合体中のセラミックス材料（例えば窒化けい素）層と接合剤層との間の熱膨張率の差によって発生する両者間の応力を、接合剤層自身の塑性変形によって吸収し、緩和することが困難である。

【0007】接合体中のセラミックス材料層と接合剤層との間に、熱膨張量の差が生じた場合両層の間に発生する応力は、接合層の厚さが厚い程大きくなる。また、一般にセラミックス材料層の機械的強度に比して、接合層の機械的強度の方が低いから、接合剤層の厚さは、接合強度が十分である限り、できるだけ薄いことが好ましい。

【0008】しかし、接合剤層の厚さが、セラミックス材料層の寸法（厚さ）の精度、又は、接合の際のセラミックス材料層の変形量（厚さの変化量）よりも小さい場合、セラミックス材料層の接合面の間に、接合剤層が存在しない部分が形成されることになり、この部分が接合体の破壊の開始点となり、接合体の機械的強度の低下の原因となる。このため、セラミックス材料を、無機系接合剤により接合する場合、接合剤層の厚さを、ある所定値の範囲に制御することが重要である。

【0009】ところが、無機系接合剤において、接合温度および圧力に応じて、その粘性（流動性）が変化し、このため、加熱加圧による接合操作における接合剤層の変形量に変化を生じ、従って、接合剤層の厚さに不同を生ずる。また接合剤層の塗布厚さのばらつき、および接合操作において生ずる偏荷重による接合剤層の厚さの不均一化などがあると、当然接合剤層の厚さに不同を生じ、このため、接合強度にばらつきを発生する。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、セラミックス材料の接合面を、加熱圧着条件において、塑性変形し、かつ接着性を発現する無機接合剤により、接合するに際し、両接合面間の無機接合剤層の厚さを、所望値に制御し、かつ、それを均一にすることができ、それによって、適切な接合強度を有し、かつそのばらつきの少ない接合体を製造することのできる、セラミックス材料の接合方法を提供しようとするものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、セラミックス材料の対向する2個の接合面を、無機接合剤をもって接合するに際し、前記接合面の間に、特定のスペーサー層を配置することによって、上記課題の解決に成功したものである。

【0012】すなわち、本発明に係るセラミックス材料の接合方法は、接合すべきセラミックス材料を重ね合わせ、その対向する2個の接合面の間の空間の一部分に、加熱下の加圧によって塑性変形し、かつ接着性を発現す

3

る無機接合剤からなる無機接合剤層を配置し、更に前記接合面間空間の他の部分に、前記無機接合剤層に対する加熱加圧条件において、塑性変形することがない無機材料を主成分として含み、かつ、前記無機接合剤層の厚さよりも小さな厚さを有する無機スペーサー層を配置して、接合前駆体を形成し、前記無機接合剤が、塑性変形し、かつ接着性を発現する温度および圧力において、前記接合前駆体に、加熱圧着操作を施し、それによって、前記無機接合剤層の厚さを、前記無機スペーサー層の厚さまで、減少させ、かつ前記接合面を、前記加熱圧着された無機接合剤層を介して接合させることを特徴とするものである。

【0013】

【作用】本発明方法に用いられるセラミックス材料は、窒化けい素、炭化けい素、酸化アルミニウム、および酸化ジルコニウムなどから選ぶことができる。

【0014】本発明方法に用いられる無機接合剤は、接合すべきセラミックス材料の種類、および接合製品の用途などを考慮して選定することができるが、一般に 800℃～1600℃の温度において熔融、又は軟化して塑性変形し、かつ接着性を発現し得るものであることが好ましく、具体的には、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、および $\text{ZrSiO}_2$ などから選ばれた少なくとも1種を主成分とする無機接合剤を用いることが好ましい。例えば、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系接合剤は、1450℃～1550℃における加熱加圧により、塑性変形を生じセラミックス材料を接合することができる。

【0015】本発明において、無機スペーサー層を形成するために用いられる無機材料は、800℃以下の温度における加熱加圧により塑性変形を生じないものであることが好ましく、具体的には、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、およびその焼結体から選ばれた少なくとも1種を主要成分と含むものを用いることが好ましい。例えば、 $\alpha$ -窒化けい素を主成分とし、これに2～20重量%（例えば10重量%）の $\text{CaO-SiO}_2$ ガラスを配合したものは、1500℃以下の加熱加圧において塑性変形することがない。

【0016】スペーサー形成用無機材料としては、粉末の状態、又は、所望の厚さを有するシートの形状のものが用いられる。スペーサー形成用無機材料が、粉末の状態にあるときは、その粒径は0.5～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。次にこれを、スクリーンオイル或は結着剤と混練し、この混練物を、セラミックス材料の接合面に所定の厚さに塗布し、これを固化することによって、スペーサー層を形成することができる。上記混練物中のスペーサー形成用無機材料の含有率は20～50容積%であることが好ましい。

【0017】スペーサー形成用無機材料が、シート状である場合、スペーサー層を形成するために、1枚のシート状無機材料、又は2枚以上のシート状無機材料の積層物を用いることができる。この積層体において、シート

4

状無機材料が、接着剤により互に接着されていてもよい。

【0018】無機接合剤層と、スペーサー層とが接触すると、無機接合剤が、スペーサー層に吸収され、或は、加熱圧着操作においてスペーサー層が熔融、又は軟化して塑性変形することがあるので、無機接合剤層と、スペーサー層とは、互に離間していることが好ましい。

【0019】図1において、接合すべきセラミックス材料層1および2の接合面間の空間の一部分に、無機接合剤層3を配置する。更に、上記接合面間空間の他の部分に、無機接合剤層3から離間して、所定厚さの無機スペーサー層4を配置して、接合前駆体を形成する。

【0020】前記無機接合剤層3を塑性変形し得るが、前記無機スペーサー層4を塑性変形しない温度において、接合前駆体に加熱圧着操作を施すと、無機接合剤3が塑性変形して、その厚さを減じ、無機接合剤層3とスペーサー層4との間の離間空間を充填して、図2に示されているように、厚さを減少した無機接着剤層3aを形成し、かつこの無機接着剤層3aによって、セラミックス材料層1および2が強固に接合される。得られた接合体において、無機接着剤層3aの厚さは、無機スペーサー層4の厚さと同一である。上記加熱圧着操作において、一般に加熱温度は800～1600℃にコントロールされ、圧力は0.1～400 $\text{kg}/\text{cm}^2$ にコントロールされることが好ましい。

【0021】図3において、板状セラミックス材料1の下面と、底部に透孔を有するシリンダー状セラミックス材料2の上端面とを接合するに際し、セラミックス材料1および2の接合面の間に無機接合剤層3を形成し、かつ、それから離間して、所定の厚さを有する無機スペーサー層4を配置し、接合前駆体を形成する。

【0022】この接合前駆体を加圧圧着すれば、図4に示されているように、塑性変形し、スペーサー層4と同一の厚さを有する無機接合剤層3aが形成され、これによって、セラミックス材料1および2は強固に接合される。

【0023】本発明方法を、下記実施例により更に説明する。

#### 【0024】実施例1

寸法25 $\text{mm} \times 25\text{mm} \times 20\text{mm}$ の窒化けい素板状体を、図1および2に示されているように接合した。まず、90重量%の $\alpha$ -窒化けい素粉末と、10重量%の $\text{CaO-SiO}_2$ ガラス粉末とからなる混合粉末に、その重量の50%の、スクリーンオイルを混合して混練し、この混練物を、上記窒化けい素板状体2の上表面の中央部に塗布し、乾燥固化して、厚さ25 $\mu\text{m}$ のスペーサー層4を形成した。スペーサー層の寸法は10 $\text{mm} \times 10\text{mm} \times 25\mu\text{m}$ であった。

【0025】次に、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系無機接合剤（1450℃以上の温度において塑性変形可能となる）を、窒化けい素材状体の周縁部に、塗布し固化して、厚さ120 $\mu$

m、巾5mmの口字状無機接合剤層3を形成した。

【0026】上記無機接合剤層3上に他の窒化けい素板状体1を重ね合わせて接合前駆体を形成した。この接合前駆体を1550℃の温度に加熱し、この温度において2kgの荷重により30分間の加熱圧着を施した。

【0027】図2に示されているような構成を有する接合体が得られた。この接合体から所定寸法の10個の試験片を切り出し、各試験片について、JIS R 1604により、無機接着剤層3aの厚さ、および、4点曲げ強度の測定を行った。

【0028】その結果を表1に示す。

#### \*【0029】実施例2

実施例1と同一の操作を行った。但し、窒化けい素-10%CaO-SiO<sub>2</sub>ガラス混合粉末混練物の代りに、厚さ25μmの窒化けい素焼結体シートを用いて無機スペーサー層4を形成した。テスト結果を表1に示す。

#### 【0030】比較例1

実施例1と同一の操作を行った。但し、無機スペーサー層4を形成しなかった。テスト結果を表1に示す。

#### 【0031】

10 【表1】

\*

実施例 No. 試料 No.	実施例 1		実施例 2		比較例 1	
	粘着厚 μm	4点曲げ強 kgf/mm <sup>2</sup>	粘着厚 μm	4点曲げ強 kgf/mm <sup>2</sup>	粘着厚 μm	4点曲げ強 kgf/mm <sup>2</sup>
1	23	40	30	45	5	15
2	24	42	33	43	8	15
3	24	35	34	42	12	35
4	24	35	35	45	15	40
5	25	45	37	40	20	38
6	25	40	30	50	27	35
7	26	48	33	52	33	40
8	26	50	34	38	38	40
9	27	45	34	35	44	21
10	28	37	35	37	50	28
平均	25.2	41.7	33.5	42.7	25.2	30.7
変動	25.5 ± 2.5	43.5 ± 6.5	33.5 ± 3.5	44.5 ± 7.5	27.5 ± 22.5	27.5 ± 12.5

【0032】表1から明らかなように、無機スペーサー層を配置しなかった比較例1に対比して、本発明方法による実施例1および2の場合、4点曲げ強度の平均値が高く、かつそのばらつきも小さかった。

#### 【0033】実施例3

α-窒化けい素からなる円盤（直径：80mm）と円筒（外径：80mm）とを、図3および4に示されているようにして接合した。無機接合剤は、1450℃以上において塑性変形可能なCaO-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用い、円筒2の幅0.5cmの円環状上端面の内壁側半部上に、厚さ120μm、幅0.2cmの円環状無機接合剤層3を形成した。

【0034】無機スペーサー層形成用無機材料として、α-窒化けい素+10%CaO-SiO<sub>2</sub>ガラス混合粉末とスクリーンオイル（50重量%）との混練物を用い、円筒2の上端面の外壁面端部に、厚さ25μm、幅0.2cmの円環状無機スペーサー層4を形成した。

【0035】上記無機接着剤層3の上に、円盤1を重ねて接合前駆体を形成し、これを1550℃に加熱しながらこれに3kgの荷重をかけて30分間の加熱圧着操作を施し

た。上記実験を3回繰り返した。

【0036】上記各実験により得られた接合体（図4）の外周面部分を、無機スペーサー層4の幅だけ内側に研削除去して、図5に示されている断面形状の試験片5を作成した。

【0037】この試験片について、無機接合剤層3aの厚さ（8点）を測定し、かつ、この無機接合剤層3aの気密性をヘリウムリークディテクターを用いて測定し、更に、その接着強度を測定した。

【0038】接着強度の測定は、図5に示されているように、試験片5の上下端面に、有機系接着剤（東亜合成社製、商標：アロンアルファ）を用いて、上下鋼材端子6、7を接着し、この上下鋼材端子6、7を反対方向に引張り、無機接合剤層3aを破断するに要する力を測定した。測定結果を表2に示す。

#### 【0039】比較例2

実施例3と同じ操作を行った。但し、無機スペーサー層を形成しなかった。測定結果を表2に示す。

#### 【0040】

【表2】

実施例 No.		実 施 例 3			比 較 例 2		
項 目							
実 験 番 号		1	2	3	4	5	6
接合層の厚さμm	1	23	30	30	5	15	2
	2	24	31	33	2	10	2
	3	24	35	34	2	3	7
	4	24	33	35	5	5	9
	5	25	27	37	10	6	10
	6	25	28	30	20	5	2
	7	26	30	33	10	10	2
	8	26	29	34	5	10	2
気密性		有り	有り	有り	無し	有り	無し
接着強度kg		500	650	600	180	200	70

【0041】表2から明らかなように、本発明方法によって得られた実施例3の接合体は、無機接合剤層の厚さ、気密性および接着強度はいずれも満足できるものであり、そのばらつきも比較的小さいものであったが、比較例1の接合体は、その無機接着剤層の厚さ、気密性および接着強度において、ばらつきが極めて大きかった。

【0042】

【発明の効果】本発明方法によって、セラミックス材料を、ほぼ均一の厚さを有する無機接合剤層によって、極めて強固に接合すること、および接着性能のばらつきを少なくすることが可能になり、その実用的効用は、極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の一実施例におけるセラミックス材料接合前駆体の構成を示す断面説明図である。

【図2】図1に示された接合前駆体を加熱圧着して得ら

れるセラミックス材料接合体の構成を示す断面説明図である。

【図3】本発明方法の他の実施例におけるセラミックス材料接合前駆体の構成を示す断面説明図である。

【図4】図3に示された接合前駆体を加熱圧着して得られるセラミックス材料接合体の構成を示す断面説明図である。

【図5】図4に示されたセラミックス接合体の接着強度測定試験片の構成を示す一部断面説明図である。

【符号の説明】

1, 2…セラミックス材料

3…無機接合剤層（加熱圧着前）

3a…加熱圧着された無機接合剤層

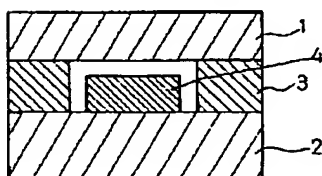
4…無機スペーサー層

5…接合体の接着強度試験片

6, 7…端子

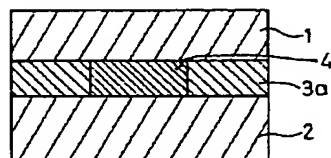
【図1】

加熱圧着操作前の接合前駆体



【図2】

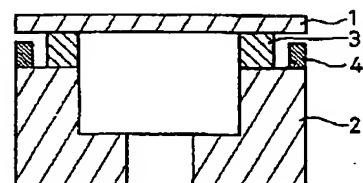
加熱圧着操作後の接合体



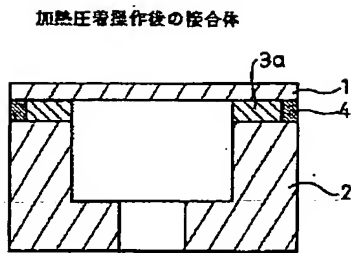
1, 2…セラミックス材料  
3…無機接合剤層（加熱圧着前）  
3a…加熱圧着後の無機接合剤層  
4…無機スペーサー層

【図3】

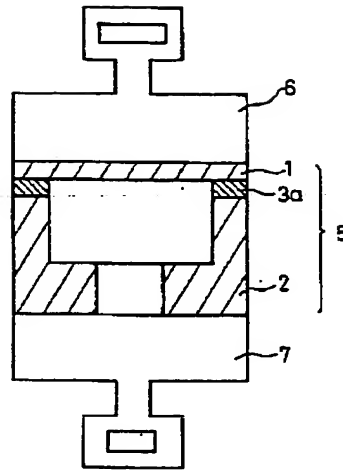
加熱圧着操作前の接合前駆体



【図4】



【図5】



5…接着強度試験片（断面説明図）

6、7…端子

## 【手続補正書】

【提出日】平成3年6月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】本発明方法に用いられる無機接合剤は、接合すべきセラミックス材料の種類、および接合製品の用途などを考慮して選定することができるが、一般に800℃～1600℃の温度において熔融、又は軟化して塑性変形し、かつ接着性を発現し得るものであることが好ましく、具体的には、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、および $\text{ZrSiO}_2$ などから選ばれた少

なくとも1種を主成分とする無機接合剤を用いることが好ましい。例えば、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系接合剤は、1450℃～1550℃における加熱加圧により、塑性変形を生じセラミックス材料を接合することができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0040】

【表2】

実施例 No. 項目		実施例 3			比較例 2		
実験番号		1	2	3	4	5	6
接合層の厚さ $\mu\text{m}$	1	23	30	30	5	15	2
	2	24	31	33	2	10	2
	3	24	35	34	2	17	7
	4	24	33	35	5	10	9
	5	25	27	37	10	2	10
	6	25	28	30	20	5	2
	7	26	30	33	10	7	2
	8	26	29	34	5	10	2
気密性		有り	有り	有り	無し	無し	無し
接着強度 kg		500	650	600	180	220	70

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】図面

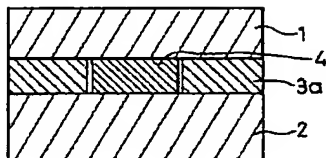
【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2】

加熱圧着操作後の接合体



- 1, 2…セラミックス材料  
 3…無機接合剤層（加熱圧着前）  
 3a…加熱圧着後の無機接合剤層  
 4…無機スペーサー層

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 4】

加熱圧着操作後の接合体

